

PATENT ABSTRACTS OF JAPAN

(11)Publication number : 08-301911

(43)Date of publication of application : 19.11.1996

(51)Int.Cl.

C08F 2/48
C08L 33/00
C08L 33/00
C25F 3/14
G02F 1/133
H01L 21/321

(21)Application number : 07-136034

(71)Applicant : JAPAN SYNTHETIC RUBBER CO
LTD

(22)Date of filing : 10.05.1995

(72)Inventor : SANO KIMIYASU
CHIBA HIDEKI
IGARASHI KATSUTOSHI

(54) RADIATION-SENSITIVE RESIN COMPOSITION AND BUMP FORMING MATERIAL

(57)Abstract:

PURPOSE: To obtain a radiation-sensitive resin composition having the developability with an alkali developing solution, a sufficient resolution in a film thickness of 20 μ m or above, an excellent resistance to a plating solution, a good adhesion to a substrate, a good wettability with a plating solution in development, the capability of forming a good bump by plating, and an improved releasability of the curing agent from the substrate.

CONSTITUTION: This composition comprises an alkali-soluble copolymer (A) composed of 10-50wt.% structural component derived from free radical-polymerizable carboxylic compound, 20-60wt.% structural component derived from a free radical-polymerizable carboxyl-free cycloalkane compound and 5-40wt.% structural component derived from other free radical-polymerizable compounds, a compound (B) having at least one ethylenic unsaturation, and a radiation-induced free radical polymerization initiator (C).

LEGAL STATUS

[Date of request for examination] 12.12.2001

[Date of sending the examiner's decision of rejection]

[Kind of final disposal of application other than the examiner's decision of rejection or application converted registration]

[Date of final disposal for application]

[Patent number] 3575109

[Date of registration] 16.07.2004

[Number of appeal against examiner's decision of rejection]

[Date of requesting appeal against examiner's decision of rejection]

[Date of extinction of right]

(19) 日本国特許庁 (J P)

(12) 公 開 特 許 公 報 (A)

(11) 特許出願公開番号

特開平8-301911

(43) 公開日 平成8年(1996)11月19日

| (51) Int.Cl. ⁶ | 識別記号 | 庁内整理番号 | F I | 技術表示箇所 |
|-------------------------------------|------|--------|---------------|--------|
| C 0 8 F 2/48 | MDT | | C 0 8 F 2/48 | MDT |
| C 0 8 L 33/00 | LHR | | C 0 8 L 33/00 | LHR |
| | LHT | | | LHT |
| C 2 5 F 3/14 | | | C 2 5 F 3/14 | |
| G 0 2 F 1/133 | | | G 0 2 F 1/133 | |
| 審査請求 未請求 請求項の数2 F D (全 11 頁) 最終頁に続く | | | | |

(21) 出願番号 特願平7-136034

(22) 出願日 平成7年(1995)5月10日

(71) 出願人 000004178

日本合成ゴム株式会社

東京都中央区築地2丁目11番24号

(72) 発明者 佐野 公康

東京都中央区築地2丁目11番24号 日本合
成ゴム株式会社内

(72) 発明者 千葉 秀貴

東京都中央区築地2丁目11番24号 日本合
成ゴム株式会社内

(72) 発明者 五十嵐 勝利

東京都中央区築地2丁目11番24号 日本合
成ゴム株式会社内

(54) 【発明の名称】 感放射線性樹脂組成物およびバンプ形成用材料

(57) 【要約】

【構成】 (A) (a) カルボキシル基を有するラジカル重合性化合物からなる構成成分が10～50重量%、
(b) 環状アルキル基を有し、カルボキシル基を有しないラジカル重合性化合物からなる構成成分が20～60重量%および(c) 他のラジカル重合性化合物からなる構成成分が5～40重量%からなるアルカリ可溶性を有する共重合体、(B) 少なくとも1個のエチレン性不飽和二重結合を有する化合物および(C) 放射線ラジカル重合開始剤、を含有することを特徴とする感放射線性樹脂組成物。

【効果】 本発明の感放射線性樹脂組成物は、アルカリ現像液に対する現像性と20μm以上の厚膜で十分な解像度を有し、しかも耐メッキ液性に優れ、さらに現像時の基板との密着性とメッキ液に対する良好な濡れ性を示し、メッキによる良好なバンプを形成することができ、かつ硬化剤の基板からの剥離性に優れている。

【特許請求の範囲】

【請求項1】 (A) (a) カルボキシル基を有するラジカル重合性化合物からなる構成成分が10～50重量%、(b) 環状アルキル基を有し、カルボキシル基を有しないラジカル重合性化合物からなる構成成分が20～60重量%および(c) 他のラジカル重合性化合物からなる構成成分が5～40重量%からなるアルカリ可溶性を有する共重合体、(B) 少なくとも1個のエチレン性不飽和二重結合を有する化合物および(C) 放射線ラジカル重合開始剤、を含有することを特徴とする感放射線性樹脂組成物。

【請求項2】 請求項1に記載の感放射線性樹脂組成物からなるバンプ形成用材料。

【発明の詳細な説明】

【0001】

【産業上の利用分野】 本発明は、感放射線性樹脂組成物およびこれを用いたバンプ形成用材料に関し、さらに詳しくは、回路基板の製造および半導体や電子部品の回路基板への実装の際に行なうバンプ形成などのフォトリソグラフィケーションに好適な感放射線性樹脂組成物およびこれを用いたバンプ形成材料に関する。

【0002】

【従来の技術】 フォトリソグラフィケーションとは、感放射線性樹脂組成物を加工物表面に塗布し、フォトリソグラフィ技術によって塗膜をパターンニングし、これをマスクとして化学エッチング、電解エッチングまたは電気メッキを主体とするエレクトロフォーミング技術の単独、あるいは組み合わせにより各種精密部品を製造する技術の総称であり、現在の精密微細加工技術の主流となっている。近年、電子機器のダウン・サイジングに伴ない、LSIの高集積化、多層化が急激に進んでおり、LSIを電子機器に搭載するための基板への多ピン実装方法が求められ、TAB方式やフリップチップ方式によるベアチップ実装などが注目されてきている。このような多ピン実装方法では、接続用端子であるバンプと呼ばれる高さ20μm以上の突起電極が、基板上に高精度に配置されることが必要であり、今後、さらなるLSIの小型化に対応してバンプの高精度化がより一層必要になってきている。このようなバンプを形成するときに使用されるバンプ形成用材料に対する要求項目としては、20μm以上の厚膜を形成できること、基板に対する密着性を有すること、バンプを形成するためのメッキを行なう際に、耐メッキ液性およびメッキ液に対する良好な濡れ性を有していること、かつメッキを行なった後には剥離液により容易に剥離されることが求められる。しかし、従来のバンプ形成用材料は、フォトリソグラフィにおける現像時の基板との密着性と、メッキ液に対する濡れ性の点に於いて満足できるものではなかった。現像時に基板との密着性が乏しいと、バンプを形成するためのパターンサイズが微細化するにつれ、現像時に基板から脱落する間

題が生じる。また、メッキ液に対する濡れ性が低いと基板上に均一なメッキが形成されないという問題が生じる。

【0003】

【発明が解決しようとする課題】 本発明は、アルカリ現像液に対する現像性と20μm以上の厚膜で十分な解像度を有し、しかも、耐メッキ液性に優れ、さらに現像時の基板との密着性と、メッキ液に対する良好な濡れ性を示し、メッキによる良好なバンプを形成することができ、かつ硬化物の基板からの剥離性にも優れ、バンプ形成用材料として好適な感放射線性樹脂組成物を提供するものである。

【0004】

【課題を解決するための手段】 本発明は、(A) (a) カルボキシル基を有するラジカル重合性化合物からなる構成成分が10～50重量%、(b) 環状アルキル基を有し、カルボキシル基を有しないラジカル重合性化合物からなる構成成分が20～60重量%および(c) 他のラジカル重合性化合物からなる構成成分が5～40重量%からなるアルカリ可溶性を有する共重合体（以下、「共重合体(A)」という）、(B) 少なくとも1個のエチレン性不飽和二重結合を有する化合物（以下、「重合性化合物(B)」という）および(C) 放射線ラジカル重合開始剤（以下「光ラジカル重合開始剤(C)」という）を含有する感放射線性樹脂組成物を提供するものである。

【0005】 <感放射線性樹脂組成物>以下、本発明の組成物の構成成分について説明する。

共重合体(A)：本発明に用いられる共重合体(A)

は、アルカリ可溶性を有する共重合体である。共重合体(A)は、(a) カルボキシル基を有するラジカル重合性化合物、(b) 環状アルキル基を有し、カルボキシル基を有しないラジカル重合性化合物、(c) 他のラジカル重合性化合物を、溶媒中でラジカル共重合することにより得ることができる。

【0006】 前記カルボキシル基を有するラジカル重合性化合物(a)としては、例えばアクリル酸、メタクリル酸、クロトン酸などのモノカルボン酸；マレイン酸、フマル酸、シトラコン酸、メサコン酸、イタコン酸などのジカルボン酸；2-サクシノロイルエチルメタアクリレート、2-マレイノロイルエチルメタアクリレート、2-ヘキサヒドロフタロイルエチルメタアクリレートなどのカルボキシル基およびエステル結合を有するメタアクリル酸誘導体などが使用できる。これらの化合物は単独でもしくは2種以上組み合わせて使用できる。これらの中ではメタクリル酸、2-ヘキサヒドロフタロイルエチルメタアクリレートが好ましく、さらに好ましくはメタクリル酸と2-ヘキサヒドロフタロイルエチルメタアクリレートの併用である。

【0007】 共重合体(A) 中にしめるカルボキシル基

を有するラジカル重合性化合物からなる構成成分は、10～50重量%であり、好ましくは20～40重量%である。10重量%未満であると、共重合体がアルカリ現像液に溶解しにくくなるので現像後に膜残りを生じ十分な解像度を得ることができない。逆に50重量%を超えると、共重合体のアルカリ現像液に対する溶解性が大きくなりすぎて露光部の溶解、すなわち膜減りが大きくなる。

【0008】前記環状アルキル基を有し、カルボキシル基を有しないラジカル重合性化合物(b)としては、例えばシクロヘキシル(メタ)アクリレート、2-メチルシクロヘキシル(メタ)アクリレート、ジシクロペンタニルオキシエチル(メタ)アクリレート、イソボルニル(メタ)アクリレート、ジシクロペンタニル(メタ)アクリレートなどを挙げることができる。これらの化合物は単独でもしくは2種以上組み合わせて使用できる。これらの中では、ジシクロペンタニル(メタ)アクリレートが好ましい。共重合体(A)中にしめる環状アルキル基を有し、カルボキシル基を有しないラジカル重合性化合物(b)からなる構成成分は20～60重量%であり、好ましくは30～50重量%である。20重量%未満であると、得られる共重合体の分子量が十分に上がらず、感放射線性組成物の20 μ m以上の塗膜形成が困難になる。逆に60重量%を超えると、得られる共重合体の溶剤に対する溶解性が低下する。

【0009】前記他のラジカル重合性化合物(c)は、主として共重合体(A)の機械的特性を適度にコントロールする目的で使用する。ここで、「他の」とは、前出のラジカル重合性化合物以外のラジカル重合性化合物の意味である。このような他のラジカル重合性化合物

(c)としては、好ましくは(メタ)アクリル酸アルキルエステル類、(メタ)アクリル酸アリールエステル類、ジカルボン酸ジエステル類、芳香族ビニル類、共役ジオレフィン類、ニトリル基含有重合性化合物、塩素含有重合性化合物、アミド結合含有重合性化合物、脂肪酸ビニル類などを挙げることができる。具体的には、メチルメタクリレート、エチルメタクリレート、n-ブチル(メタ)アクリレート、sec-ブチル(メタ)アクリレート、t-ブチル(メタ)アクリレート、イソプロピル(メタ)アクリレートなどの(メタ)アクリル酸アルキルエステル；フェニル(メタ)アクリレート、ベンジル(メタ)アクリレートなどの(メタ)アクリル酸アリールエステル；マレイン酸ジエチル、フマル酸ジエチル、イタコン酸ジエチルなどのジカルボン酸ジエステル；スチレン、 α -メチルスチレン、m-メチルスチレン、p-メチルスチレン、ビニルトルエン、p-メトキシスチレンなどの芳香族ビニル類；1,3-ブタジエン、イソプレン、1,4-ジメチルブタジエンなどの共役ジオレフィン類、アクリロニトリル、メタクリロニトリルなどのニトリル基含有重合性化合物；塩化ビニル、

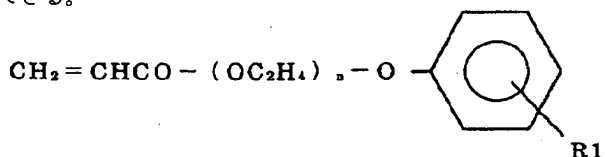
塩化ビニリデンなどの塩素含有重合性化合物；アクリルアミド、メタクリルアミドなどのアミド結合含有重合性化合物；酢酸ビニルなどの脂肪酸ビニル類を用いることができる。これらの化合物は単独でもしくは2種以上組み合わせて用いることができ、これらのうち、スチレン、1,3-ブタジエンなどが特に好ましい化合物として挙げることができる。共重合体(A)中にしめる他のラジカル重合性化合物(c)からなる構成成分は、5～40重量%であり、好ましくは10～35重量%である。

【0010】共重合体(A)を合成する際に用いられる重合溶媒としては、例えばメタノール、エタノール、エチレングリコール、ジエチレングリコール、プロピレングリコールなどのアルコール類；テトラヒドロフラン、ジオキサンなどの環状エーテル類；エチレングリコールモノメチルエーテル、エチレングリコールモノエチルエーテル、エチレングリコールジメチルエーテル、エチレングリコールジエチルエーテル、ジエチレングリコールモノメチルエーテル、ジエチレングリコールモノエチルエーテル、ジエチレングリコールジメチルエーテル、ジエチレングリコールジエチルエーテル、ジエチレングリコールエチルメチルエーテル、プロピレングリコールモノメチルエーテル、プロピレングリコールモノエチルエーテルなどの多価アルコールのアルキルエーテル類；エチレングリコールエチルエーテルアセテート、ジエチレングリコールエチルエーテルアセテートなどの多価アルコールのアルキルエーテルアセテート類；トルエン、キシレンなどの芳香族炭化水素類；アセトン、メチルエチルケトン、メチルイソブチルケトン、シクロヘキサノン、4-ヒドロキシ-4-メチル-2-ペンタノン、ジアセトンアルコールなどのケトン類；酢酸エチル、酢酸ブチル、2-ヒドロキシプロピオン酸エチル、2-ヒドロキシ-2-メチルプロピオン酸エチル、2-ヒドロキシ-2-メチルプロピオン酸エチル、エトキシ酢酸エチル、ヒドロキシ酢酸エチル、2-ヒドロキシ-3-メチルブタン酸メチル、3-メトキシプロピオン酸メチル、3-メトキシプロピオン酸エチル、3-エトキシプロピオン酸エチル、3-エトキシプロピオン酸メチル、酢酸エチル、酢酸ブチルなどのエステル類が挙げられる。これらのうち、環状エーテル類、多価アルコールのアルキルエーテル類、多価アルコールのアルキルエーテルアセテート類、ケトン類、エステル類などが好ましい。

【0011】また、ラジカル共重合における重合触媒としては、通常のラジカル重合開始剤が使用でき、例えば2,2'-アゾビスイソブチロニトリル、2,2'-アゾビス- (2,4-ジメチルバレロニトリル)、2,2'-アゾビス- (4-メトキシ-2,4-ジメチルバレロニトリル)などのアゾ化合物；ベンゾイルペルオキシド、ラウロイルペルオキシド、t-ブチルペルオキシド

パレート、1, 1'-ビス-(*t*-ブチルペルオキシ)シクロヘキサンなどの有機過氧化物および過酸化水素などを挙げるができる。過酸化物をラジカル重合開始剤に使用する場合、還元剤を組み合わせるレドックス型の開始剤としても良い。

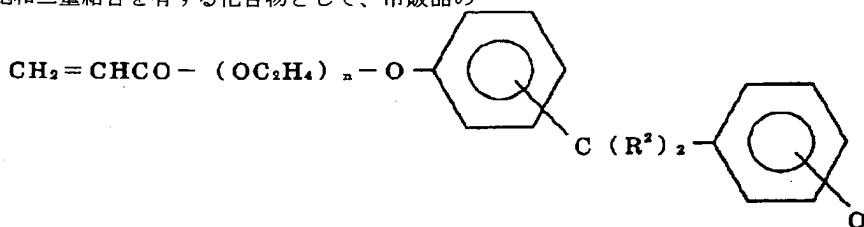
【0012】重合性化合物(B)；本発明の組成物を構成する重合性化合物(B)は、熱重合または光重合するモノマーであり、以下に示されるような化合物を例示することができる。



..... (1)

【0014】〔式(1)中、 n は0~8の数を示し、 R^1 は水素原子または炭素数1~9のアルキル基を示す。〕

上記(1)で表わされる化合物の具体例として、市販品のアロニックスM-101 (n =約2, $\text{R}^1=\text{H}$)、同M-102 (n =約4, $\text{R}^1=\text{H}$)、同M-111 (n =約1, $\text{R}^1=n-\text{C}_9\text{H}_{19}$)、同M-113 (n =約4, $\text{R}^1=n-\text{C}_8\text{H}_{19}$)、同M-114 (n =約8, $\text{R}^1=n-\text{C}_9\text{H}_{19}$)、同M-117 ($n=2, 5$, $\text{R}^1=n-\text{C}_9\text{H}_{19}$)〔以上、東亜合成化学工業(株)製〕、KAYARAD R-564 (n =約2, 3, $\text{R}^1=\text{H}$)〔日本化薬(株)製〕などを挙げるができる。上記式(1)で表わされる化合物以外の1個のエチレン性不飽和二重結合を有する化合物として、市販品の

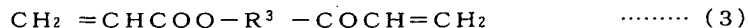


$-(\text{C}_2\text{H}_4\text{O})_m-\text{COCH}=\text{CH}_2$

..... (2)

【0017】〔式(2)中、 n および m はそれぞれ0~8の数を示し、 R^2 は水素原子またはメチル基を示す。〕

上記式(2)で表わされる化合物の具体例として、市販品のアロニックスM-210 (n =約2, m =約2, $\text{R}^2=\text{CH}_3$)〔東亜合成化学工業(株)製〕、KAYARAD R-551 ($n+m$ =約4, $\text{R}^2=\text{CH}_3$)、同R-712 ($n+m$ =約4, $\text{R}^2=\text{H}$)〔日本化薬(株)製〕を挙げるができる。また、下記式(3)で表わされる化合物も好適に使用することができる。



..... (3)

〔式(3)中、 R^3 は炭素数2~8のオキシアルキレン基、オリゴオキシアルキレン基またはエチレングリコール残基、プロピレングリコール残基を1~10繰り返した基を示す。〕

上記式(3)で表わされる化合物の具体例として、市販品のアロニックスM-240 [$\text{R}^3=-(\text{CH}_2\text{CH}_2$

① 1個のエチレン性不飽和二重結合を有する化合物：共重合体(A)を合成するためのラジカル重合に供されるラジカル重合性化合物と同様の化合物を使用することができる。これらのうち、(メタ)アクリル酸モノエステルとして下記式(1)で表わされる化合物を好適に使用することができる。

【0013】

【化1】

KAYARAD TC-110S、同TC-120S〔以上、日本化薬(株)製〕、V-158、V-231〔以上、大阪有機化学工業(株)製〕などを挙げるができる。また、マレイン酸ジメチル、マレイン酸ジエチルなどの不飽和カルボン酸ジエステルを用いることもできる。

【0015】② 2個のエチレン性不飽和二重結合を有する化合物：2価のアルコールの(メタ)アクリル酸ジエステルを挙げることができる。この(メタ)アクリル酸ジエステルのうち、下記式(2)で表わされる化合物を好適に使用することができる。

【0016】

【化2】

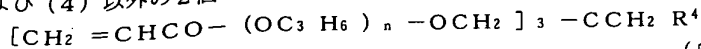
$\text{R}^2=\text{CH}_3$)〔東亜合成化学工業(株)製〕、KAYARAD R-551 ($n+m$ =約4, $\text{R}^2=\text{CH}_3$)、同R-712 ($n+m$ =約4, $\text{R}^2=\text{H}$)〔日本化薬(株)製〕を挙げるができる。また、下記式(3)で表わされる化合物も好適に使用することができる。

$\text{O})_n-$ 、 n =約4〕、同M-245 [$\text{R}^3=-(\text{CH}_2\text{CH}_2\text{O})_n-$ 、 n =約9〕〔以上、東亜合成化学工業(株)製〕、KAYARAD HDDA [$\text{R}^3=-(\text{CH}_2\text{CH}_2\text{CH}_2\text{CH}_2\text{CH}_2\text{O})-$]、同NPGDA [$\text{R}^3=-(\text{CH}_2\text{C}(\text{CH}_3)_2\text{CH}_2\text{O})-$]、同TPGDA [$\text{R}^3=-(\text{CH}_2\text{CH}(\text{CH}_3)$

O-]、同PEG400DA [$R^3 = -(CH_2 CH_2 O)_n -$, $n \approx 8$]、同MANDA [$R^3 = -(CH_2 C(CH_3)_2 CH_2 O)_n -$]、同HX-220 [$R^3 = -(CH_2 CH_2 CH_2 CH_2 CH_2 O)_n - CH_2 - C(CH_3)_2 COOCH_2 C(CH_3)_2 CH_2 O (COCH_2 CH_2 CH_2 CH_2 CH_2 O)_n -$, $m + n = 2$]、同HX-620 [$R^3 = -(CH_2 CH_2 A - (M-N)_n - M - A$

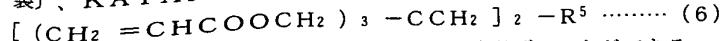
[式(4)中、Aはアクリロキシ基($CH_2 = CHCOO-$)またはメタクリロキシ基($CH_2 = C(CH_3)COO-$)を示し、Mはアルコール残基を示し、Nは塩基酸残基を示し、 n は0~1の数を示す。]

上記式(4)で表わされる化合物の具体例として、オリゴエステルアセテート、市販品としてアロニックスM-6100、同M-6200、同M-6250、同M-6300、同M-6400、同M-6500〔以上、東亜合成化学工業(株)製〕などを挙げる。また上記式(2)、(3)および(4)以外の2個のエチ



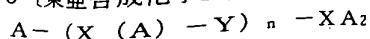
[式(5)中、 n は0~8の数を示し、 R^4 は水素原子、水酸基またはメチル基を示す。]

上記式(5)で表わされる化合物の具体例として、市販品のアロニックスM-309 ($n=0$, $R^4 = C(H_3)$)、同M-310 ($n \approx 1$, $R^4 = CH_3$)〔以上、東亜合成化学工業(株)製〕、KAYARAD T



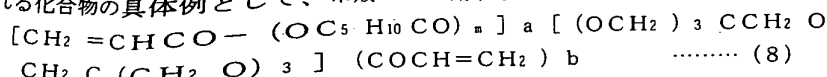
[式(6)中、 R^5 は酸素原子、水酸基またはメチレン基を示す。]

上記式(6)で表わされる化合物の具体例として、市販品のアロニックスM-400〔東亜合成化学工業(株)製〕



[式(7)中、Aはアクリロキシ基($CH_2 = CHCOO-$)またはメタクリロキシ基($CH_2 = C(CH_3)COO-$)を示し、Xは多価アルコールを示し、Yは多塩基酸を示し、 n は0~15の数を示す。]

上記式(7)で表わされる化合物の具体例として、市販



[式(8)中、 m は1または2、 a は2~6の整数、 b は0~6の整数を示す。]

【0021】上記式(8)で表わされる化合物の具体例として、市販品のKAYARADPCA-20 ($m \approx 1$, $a \approx 2$, $b \approx 4$)、同DPCA-30 ($m \approx 1$, $a \approx 3$, $b \approx 3$)、同DPCA-60 ($m \approx 1$, $a \approx 6$, $b \approx 0$)、同DPCA-120 ($m \approx 2$, $a \approx 6$, $b \approx 0$)〔以上、日本化薬(株)製〕などを挙げる。V-360、V-GPT、V-3PA、V-400〔以上、大阪有機化学工業(株)製〕などを挙げる。これらの重合性

$CH_2 CH_2 CH_2 O)_n - CH_2 - C(CH_3)_2 COOCH_2 C(CH_3)_2 CH_2 O (COCH_2 CH_2 CH_2 CH_2 O)_n -$, $m + n = 4$ 〕〔以上、日本化薬(株)製〕などを挙げる。【0018】また、下記式(4)で表わされる化合物も好適に使用することができる。

..... (4)

レン性不飽和二重結合を有する化合物の例として市販品のR-604〔日本化薬(株)製〕、V-260、V-312、V-335HP〔以上、大阪有機化学工業(株)製〕などを挙げる。【0019】③ 3個以上のエチレン性不飽和二重結合を有する化合物：3価以上のアルコールの(メタ)アクリル酸ジエステルを使用することができる。この(メタ)アクリル酸ジエステルのうち、下記式(5)で表わされる化合物を好適に使用することができる。

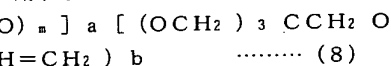
..... (5)

MPTA ($n=0$, $R^4 = CH_3$)〔日本化薬(株)製〕、V-295 ($n=0$, $R^4 = CH_3$)、V-300 ($n=0$, $R^4 = OH$)〔以上、大阪有機化学工業(株)製〕などを挙げる。また、下記式(6)で表わされる化合物も好適に使用することができる。

製〕などを挙げる。【0020】また、下記式(7)で表わされる化合物も好適に使用することができる。

..... (7)

品のアロニックスM-7100、同M-8030、同M-8060、同M-8100、同M-9050〔以上、東亜合成化学工業(株)製〕などを挙げる。また、下記式(8)で表わされる化合物も好適に使用することができる。



化合物(B)のうち、2個のエチレン性不飽和二重結合を有する化合物および3個以上のエチレン性不飽和二重結合を有する化合物が好ましいものとして挙げられ、さらに好ましいものとして前記式(4)および(7)で示される化合物が挙げられる。重合性化合物(B)は単独でまたは2種以上用いてもよく、共重合体(A)100重量部に対して好ましくは30~150重量部、より好ましくは50~100重量部である。30重量部未満であると、露光時の感度が低下しやすく、150重量部を超えると共重合体(A)との相溶性が悪くなり、塗膜形成後の塗膜表面に膜荒れを生じることがある。

【0022】光ラジカル重合開始剤(C)：本発明に用いられる光ラジカル重合開始剤(C)としては、重合性化合物(B)を重合させるものである。光ラジカル重合開始剤としては、例えばベンジル、ジアセチルなどの α -ジケトン類；ベンゾインなどのアシロイン類；ベンゾインメチルエーテル、ベンゾインエチルエーテル、ベンゾインイソプロピルエーテルなどのアシロインエーテル類；チオキサントン、2,4-ジエチルチオキサントン、チオキサントン-4-スルホン酸、ベンゾフェノン、4,4'-ビス(ジメチルアミノ)ベンゾフェノン、4,4'-ビス(ジエチルアミノ)ベンゾフェノンなどのベンゾフェノン類；アセトフェノン、p-ジメチルアミノアセトフェノン、 α , α' -ジメトキシアセトキシベンゾフェノン、2,2'-ジメトキシ-2-フェニルアセトフェノン、p-メトキシアセトフェノン、2-メチル[4-(メチルチオ)フェニル]-2-モルフォリノ-1-プロパノン、2-ベンジル-2-ジメチルアミノ-1-(4-モルフォリノフェニル)-ブタン-1-オンなどのアセトフェノン類；アントラキノン、1,4-ナフトキノンなどのキノン類；フェナシルクロライド、トリプロモメチルフェニルスルホン、トリス(トリクロロメチル)-s-トリアジンなどのハロゲン化合物；ジ-tert-ブチルパーオキサイドなどの過酸化

物；2,4,6-トリメチルベンゾイルジフェニルフォスフィンオキサイドなどのアシルフォスフィンオキサイド類などが挙げられ、また、市販品としては、イルガキュア184、651、500、907、CGI369、CG24-61(チバガイギー(株)製)、ルシリンLR8728、TPO(BASF(株)製)、ダロキュア1116、1173(メルク(株)製)、ユベクリルp36(UCB(株)製)などを挙げることができる。上述した種々の光ラジカル重合開始剤の中で好ましい化合物としては、2-メチル[4-(メチルチオ)フェニル]-2-モルフォリノ-1-プロパノン、2-ベンジル-2-ジメチルアミノ-1-(4-モルフォリノフェニル)-ブタン-1-オンなどのアセトフェノン類またはフェナシルクロライド、トリプロモメチルフェニルスルホン、2,4,6-トリメチルベンゾイルジフェニルフォスフィンオキサイドなどを挙げることができる。これらの化合物は単独または併用して使用することができる。その使用量は、共重合体(A)100重量部に対して1~50重量部が好ましく、特に10~40重量部が好ましい。1重量部未満であると、酸素によるラジカルの失活の影響(感度の低下)を受けやすく、50重量部を超えると相溶性が悪くなったり、保存安定性が低下する傾向がある。また、これら光ラジカル重合開始剤と放射線増感剤とを併用することも可能である。

【0023】本発明では、上述の共重合体(A)、重合性化合物(B)、光ラジカル重合開始剤(C)および必要に応じて後述する各種添加剤を均一に混合する目的で

有機溶剤で希釈することができる。用いる溶剤としては、共重合体(A)および各成分を均一に溶解させることができ、また各成分と反応しないものが用いられる。かかる溶剤としては、共重合体(A)を合成する際に用いられる重合溶剤と同様の溶剤を用いることができ、さらに、N-メチルホルムアミド、N,N-ジメチルホルムアミド、N-メチルホルムアニリド、N-メチルアセトアミド、N,N-ジメチルアセトアミド、N-メチルピロリドン、ジメチルスルホキシド、ベンジルエチルエーテル、ジヘキシルエーテル、アセトニルアセトン、イソホロン、カプロン酸、カプリル酸、1-オクタノール、1-ノナノール、ベンジルアルコール、酢酸ベンジル、安息香酸エチル、シュウ酸ジエチル、マレイン酸ジエチル、 γ -ブチロラクトン、炭酸エチレン、炭酸プロピレン、フェニルセロソルブアセテートなどの高沸点溶媒を添加することもできる。これらの溶剤の中で、溶解性、各成分との反応性および塗膜の形成のしやすさから、エチレングリコールモノエチルエーテル、ジエチレングリコールモノメチルエーテルなどの多価アルコールのアルキルエーテル類；エチルセロソルブアセテートなどの多価アルコールのアルキルエーテルアセテート類；3-エトキシプロピオン酸エチル、3-メトキシプロピオン酸メチル、2-ヒドロキシプロピオン酸エチルなどのエステル類；ジアセトンアルコールなどのケトン類が好適である。上記溶剤の使用量は、用途、塗布方法などに応じて適宜決めることができる。本発明の組成物には、耐熱性、硬度などを向上させる目的で、エポキシ化合物を配合することができる。このようなエポキシ化合物としては、相溶性に影響がない限り限定されるものではないが、好ましくは、ビスフェノールA型エポキシ樹脂、フェノールノボラック型エポキシ樹脂、クレゾールノボラック型エポキシ樹脂、環状脂肪族エポキシ樹脂、グリシジルエステル型エポキシ樹脂、グリシジリアミン型エポキシ樹脂、複素環式エポキシ樹脂、ポリグリシジルメタクリレートを挙げることができる。これらの中で特に好ましくは、ビスフェノールA型エポキシ樹脂、クレゾールノボラック型エポキシ樹脂、グリシジルエステル型エポキシ樹脂などである。これらエポキシ化合物の使用量は、共重合体(A)100重量部に対して好ましくは100重量部以下である。

【0024】本発明の組成物には、プレバーク時の熱かぶりによる現像性の低下を抑えるために熱重合禁止剤を添加することができる。このような熱重合禁止剤としては、ピロガロール、ベンゾキノ、ヒドロキノ、メチレンブルー、tert-ブチルカテコール、モノベンジルエーテル、メチルヒドロキノ、アミルキノ、アミロキシヒドロキノ、n-ブチルフェノール、フェノール、ヒドロキノモノプロピルエーテル、4,4'-[1-[4-(1-(4-ヒドロキシフェニル)-1-メチルエチル)フェニル]エチリデン]ジフェノール、

1, 1, 3-トリス (2, 5-ジメチル-4-ヒドロキシフェニル) -3-フェニルプロパンなどを挙げることができる。これら化合物の使用量は、共重合体 (A) 100重量部に対して好ましくは5重量部以下である。本発明の組成物には、塗布性、消泡性、レベリング性などを向上させる目的で界面活性剤を配合することもできる。界面活性剤としては、例えばBM-1000、BM-1100 (BM ケミー社製)、メガファックF142D、同F172、同F173、同F183 (大日本インキ化学工業 (株) 製)、フロラードFC-135、同FC-170C、同FC-430、同FC-431 (住友スリーエム (株) 製)、サーフロンS-112、同S-113、同S-131、同S-141、同S-145 (旭硝子 (株) 製)、SH-28PA、同-190、同-193、SZ-6032、SF-8428 (東レシリコーン (株) 製) などの名称で市販されているフッ素系界面活性剤を使用することができる。これらの界面活性剤の使用量は、共重合体 (A) 100重量部に対して好ましくは5重量部以下である。

【0025】本発明の組成物には、基板との接着性を向上させるために接着助剤を使用することもできる。使用される接着助剤としては、官能性シランカップリング剤が有効である。ここで、官能性シランカップリング剤とは、カルボキシル基、メタクリロイル基、イソシアネート基、エポキシ基などの反応性置換基を有するシランカップリング剤を意味し、具体例としてはトリメトキシシリル安息香酸、γ-メタクリロキシプロピルトリメトキシシラン、ビニルトリアセトキシシラン、ビニルトリメトキシシラン、γ-イソシアナートプロピルトリエトキシシラン、γ-グリシドキシプロピルトリメトキシシラン、β-(3, 4-エポキシシクロヘキシル) エチルトリメトキシシランなどを挙げることができる。その配合量は、共重合体 (A) 100重量部当たり20重量部以下が好ましい。

【0026】また、本発明の組成物には、アルカリ現像液に対する溶解性の微調整を行なうために、酢酸、プロピオン酸、n-酪酸、iso-酪酸、n-吉草酸、iso-吉草酸、安息香酸、けい皮酸などのモノカルボン酸；乳酸、2-ヒドロキシ酪酸、3-ヒドロキシ酪酸、サリチル酸、m-ヒドロキシ安息香酸、p-ヒドロキシ安息香酸、2-ヒドロキシけい皮酸、3-ヒドロキシけい皮酸、4-ヒドロキシけい皮酸、5-ヒドロキシイソフタル酸、シリンギン酸などのヒドロキシモノカルボン酸；シュウ酸、コハク酸、グルタル酸、アジピン酸、マレイン酸、イタコン酸、ヘキサヒドロフタル酸、フタル酸、イソフタル酸、テレフタル酸、1, 2-シクロヘキサジカルボン酸、1, 2, 4-シクロヘキサントリカルボン酸、トリメリット酸、ピロメリット酸、シクロペンタンテトラカルボン酸、ブタンテトラカルボン酸、

1, 2, 5, 8-ナフタレンテトラカルボン酸などの多

価カルボン酸；無水イタコン酸、無水コハク酸、無水シトラコン酸、無水ドデセニルコハク酸、無水トリカルバニル酸、無水マレイン酸、無水ヘキサヒドロフタル酸、無水メチルテトラヒドロフタル酸、無水ハイミック酸、1, 2, 3, 4, -ブタンテトラカルボン酸、シクロペンタンテトラカルボン酸二無水物、無水フタル酸、無水ピロメリット酸、無水トリメリット酸、無水ベンゾフェノンテトラカルボン酸、エチレングリコールビス無水トリメリテート、グリセリントリス無水トリメリテートなどの酸無水物を添加することもできる。

【0027】さらに、本発明の組成物には必要に応じて充填材、着色剤、粘度調整剤などを添加することもできる。充填材としては、シリカ、アルミナ、タルク、ペントナイト、ジルコニウムシリケート、粉末ガラスなどを挙げることができる。着色剤としては、アルミナ白、クレイ、炭酸バリウム、硫酸バリウムなどの体質顔料；亜鉛華、鉛白、黄鉛、鉛丹、群青、紺青、酸化チタン、クロム酸亜鉛、ベンガラ、カーボンブラックなどの無機顔料；ブリリアントカーミン6B、パーマネントレッド6B、パーマネントレッドR、ベンジジンイエロー、フタロシアニンブルー、フタロシアニングリーンなどの有機顔料；マゼンタ、ローダミンなどの塩基性染料；ダイレクトスカーレット、ダイレクトオレンジなどの直接染料；ローセリン、メタニルイエローなどの酸性染料が挙げられる。また、粘度調整剤としては、ペントナイト、シリカゲル、アルミニウム粉末などを挙げることができる。これらの添加剤は、組成物の本質的な特性を損なわない範囲、好ましくは、得られる組成物に対して、50重量%以下である。本発明の組成物の調製は、充填材、顔料を添加しない場合には、通常の方法で混合、攪拌するだけでよく、充填材、顔料を添加する場合にはディゾルバー、ホモジナイザー、3本ロールミルなどの分散機を用い分散、混合させればよい。また、必要に応じて、さらにメッシュ、メンブレンフィルターなどを用いてろ過してもよい。

【0028】＜パンプの形成方法＞次に本発明の組成物を用いたパンプの形成方法について説明する。

1. 塗膜の形成方法：本発明においては、上述した組成物溶液を所定の配線パターンを有する基板上に塗布し、加熱により溶媒を除去することによって所望の塗膜を形成することができる。被処理基板上への塗布方法としては、スピンコート法、ロールコート法、スクリーン印刷法、アプリケーション法などの方法を採用することができる。なお、本発明の組成物の塗膜の乾燥条件は、組成物中の各成分の種類、配合割合、塗布膜厚などによって異なるが、通常は70～120℃で5～20分間程度であり、好ましくは80～100℃である。乾燥時間が短すぎると、現像時の密着状態が悪くなり、また、長すぎると熱かぶりによる解像度の低下を招く。

【0029】2. 放射線照射方法：得られた塗膜に所定

10

20

30

40

50

のパターンをマスクを介して、波長が300～500nmの紫外線または可視光線を照射することにより、パンブを形成する配線パターン部以外の部分のみ光硬化させることができる。これらの放射線の線源として、低圧水銀灯、高圧水銀灯、超高圧水銀灯、メタルハライドランプ、アルゴンガスレーザなどを用いることができる。ここで放射線とは、紫外線、可視光線、遠紫外線、X線、電子線などを意味する。放射線照射量は、組成物中の各成分の種類、配合量、塗膜の膜厚などによって異なるが、例えば超高圧水銀灯使用の場合、100～500

10 mJ/cm^2 である。
【0030】3. 現像方法：放射線照射後の現像方法としては、アルカリ性水溶液を現像液として用いて、不要部分を溶解、除去し、放射線照射部分のみ残存させる。現像液としては、例えば水酸化ナトリウム、水酸化カリウム、炭酸ナトリウム、ケイ酸ナトリウム、メタケイ酸ナトリウム、アンモニア水、エチルアミン、*n*-プロピルアミン、ジエチルアミン、ジ-*n*-プロピルアミン、トリエチルアミン、メチルジエチルアミン、ジメチルエタノールアミン、トリエタノールアミン、テトラメチルアンモニウムヒドロキシド、テトラエチルアンモニウムヒドロキシド、ピロール、ピペリジン、1, 8-ジアザビシクロ[5, 4, 0]-7-ウンデセン、1, 5-ジアザビシクロ[4, 3, 0]-5-ノナンなどのアルカリ類の水溶液を使用することができる。また上記アルカリ類の水溶液にメタノール、エタノールなどの水溶性有機溶媒や界面活性剤を適量添加した水溶液を現像液として使用することもできる。現像時間は、組成物各成分の種類、配合割合、組成物の乾燥膜厚によって異なるが、通常30～360秒間であり、また現像の方法は液盛り法、ディッピング法、パドル法、スプレー現像法などのいずれでも良い。現像後は、流水洗浄を30～90秒間行い、エアーガンなどを用いて風乾させたり、オープン中で乾燥させる。

【0031】4. 後処理：本発明の組成物は、前記の放射線照射のみでも、十分に硬化させることができるが、用途に応じてさらに、追加の放射線照射（以下、後露光と記す。）や加熱によってさらに硬化させることができる。後露光としては、前記放射線照射方法と同様の方法で行なうことができ、放射線照射量は特に限定されるものではないが、高圧水銀灯使用の場合100～1000 mJ/cm^2 が好ましい。また、加熱する際は方法は、ホットプレート、オープンなどの加熱装置を用いて、所定の温度、例えば100～200℃で所定の時間、例えばホットプレート上なら5～60分間、オープン中では30～90分間加熱処理をすればよい。この後処理によって、さらに良好な特性を有するパターン状の硬化物を得ることができる。

【0032】5. メッキ処理：後処理を行なった基板を、電気メッキ用の各種メッキ液に浸漬し、所望のメッ

キ厚となるように電流値および通電時間を設定して、メッキを行なう。

6. 剥離処理：メッキを施した基板から、本発明の組成物の硬化物を剥離する方法としては、50～80℃にて攪拌中の剥離液に該基板を5～30分間浸漬することによって本発明の感放射線性樹脂組成物による硬化膜を剥離することができる。この際使用する剥離液としては、第4級アンモニウム塩とジメチルスルホキシドと水の混合溶液を使用することができる。

【0033】

【実施例】以下に本発明を実施例により具体的に説明するが、本発明はこれに限定されるものではない。また、特にことわりの無い限り、部は重量部、%は重量%を示す。

<共重合体(A)の合成>

①合成例1

ドライアイス/メタノール還流器の付いたフラスコを窒素置換した後、重合開始剤として2, 2'-アゾビスイソブチロニトリル4.0g、溶媒としてジエチレングリコールジメチルエーテル100.0gおよびジエチレングリコールモノメチルエーテル50.0gを仕込み、重合開始剤が溶解するまで攪拌した。引き続いて、メタクリル酸20.0g、2-ヘキサヒドロフタロイルエチルメタアクリレート15.0g、ジシクロペンタニルメタクリレート45.0g、スチレン15.0gおよび1, 3-ブタジエン5.0gを仕込んだ後、ゆるやかに攪拌を始めた。その後、溶液の温度を80℃に上昇させ、この温度で4時間重合を行なった。その後、反応生成物を多量のメタノールに滴下して反応生成物を凝固させた。この凝固物を水洗後、凝固物と同重量のテトラヒドロフランに再溶解し、多量のメタノールで再度凝固させた。この再溶解-凝固操作を計3回行なった後、得られた凝固物を40℃で48時間真空乾燥し、目的とする共重合体①を得た。

【0034】②合成例2

ドライアイス/メタノール還流器の付いたフラスコを窒素置換した後、重合開始剤として2, 2'-アゾビス-2, 4-ジメチルバレロニトリル4.0g、溶媒としてジエチレングリコールジエチルエーテル100.0gおよび2-ヒドロキシプロピオン酸エチル150gを仕込み、重合開始剤が溶解するまで攪拌した。引き続いて、メタクリル酸25.0g、2-ヘキサヒドロフタロイルエチルメタアクリレート10.0g、ジシクロペンタニルメタクリレート50.0g、スチレン10.0gおよび1, 3-ブタジエン5.0gを仕込んだ後、ゆるやかに攪拌を始めた。その後、溶液の温度を80℃に上昇させ、この温度で4時間重合を行なった。その後、反応生成物を多量のメタノールに滴下して反応生成物を凝固させた。この凝固物を水洗後、凝固物と同重量のテトラヒドロフランに再溶解し、多量のメタノールで再度凝固さ

せた。この再溶解-凝固操作を計3回行なった後、得られた凝固物を40℃で48時間真空乾燥し、目的とする共重合体②を得た。

【0035】③合成例3

ドライアイス/メタノール還流器の付いたフラスコを窒素置換した後、重合開始剤として2, 2'-アゾビスイソブチロニトリル4.0gを、溶媒としてジASETONアルコール150gを仕込み、重合開始剤が溶解するまで攪拌した。引き続いて、アクリル酸15.0g、2-ヘキサヒドロフタロイルエチルメタアクリレート25.0g、ジシクロペンタニルメタクリレート40.0g、スチレン10.0gおよび1, 3-ブタジエン10.0gを仕込んだ後、ゆるやかに攪拌を始めた。その後、溶液の温度を80℃に上昇させ、この温度で4時間重合を行なった。その後、反応生成物を多量のメタノールに滴下して反応生成物を凝固させた。この凝固物を水洗後、凝固物と同重量のテトラヒドロフランに再溶解し、多量のメタノールで再度凝固させた。この再溶解-凝固操作を計3回行なった後、得られた凝固物を40℃で48時間真空乾燥し、目的とする共重合体③を得た。

【0036】④合成例4

ドライアイス/メタノール還流器の付いたフラスコを窒素置換した後、重合開始剤として2, 2'-アゾビス-2, 4-ジメチルバレロニトリル4.0gを、溶媒として3-エトキシプロピオン酸エチル150gを仕込み、重合開始剤が溶解するまで攪拌した。引き続いて、メタクリル酸30g、2-ヘキサヒドロフタロイルエチルメタアクリレート10.0g、ジシクロペンタニルメタクリレート40.0g、スチレン10.0gおよび1, 3-ブタジエン10.0gを仕込んだ後、ゆるやかに攪拌を始めた。その後、溶液の温度を80℃に上昇させ、この温度で4時間重合を行なった。その後、反応生成物を多量のメタノールに滴下して反応生成物を凝固させた。この凝固物を水洗後、凝固物と同重量のテトラヒドロフランに再溶解し、多量のメタノールで再度凝固させた。この再溶解-凝固操作を計3回行なった後、得られた凝固物を40℃で48時間真空乾燥し、目的とする共重合体④を得た。

【0037】⑤合成例5

ドライアイス/メタノール還流器の付いたフラスコを窒素置換した後、重合開始剤として2, 2'-アゾビスイソブチロニトリル4.0gを、溶媒として3-メトキシプロピオン酸メチル150gを仕込み、重合開始剤が溶解するまで攪拌した。引き続いて、メタクリル酸25g、2-ヘキサヒドロフタロイルエチルメタアクリレート7.5g、ジシクロペンタニルメタクリレート47.5g、スチレン10.0gおよび1, 3-ブタジエン10.0gを仕込んだ後、ゆるやかに攪拌を始めた。その後、溶液の温度を80℃に上昇させ、この温度で4時間重合を行なった。その後、反応生成物を多量のメタノール

ルに滴下して反応生成物を凝固させた。この凝固物を水洗後、凝固物と同重量のテトラヒドロフランに再溶解し、多量のメタノールで再度凝固させた。この再溶解-凝固操作を計3回行なった後、得られた凝固物を40℃で48時間真空乾燥し、目的とする共重合体⑤を得た。

【0038】⑥合成例6 (比較例)

ドライアイス/メタノール還流器の付いたフラスコを窒素置換した後、重合開始剤として2, 2'-アゾビスイソブチロニトリル4.0gと、溶媒として3-メトキシプロピオン酸メチル150gを仕込み、重合開始剤が溶解するまで攪拌する。引き続いて、メタクリル酸20.0g、2-ヘキサヒドロフタロイルエチルメタアクリレート15.0g、スチレン50.0gおよび1, 3-ブタジエン15.0gを仕込んだ後、ゆるやかに攪拌を始めた。その後、溶液の温度を80℃に上昇させ、この温度で4時間重合を行なった。その後、反応生成物を多量のメタノールに滴下して反応生成物を凝固させた。この凝固物を水洗後、凝固物と同重量のテトラヒドロフランに再溶解し、多量のメタノールで再度凝固させた。この再溶解-凝固操作を計3回行なった後、得られた凝固物を40℃で48時間真空乾燥し、目的とする共重合体⑥を得た。

【0039】実施例1

(1) 組成物の調製

合成例1で得られた共重合体①10.0gを3-メトキシプロピオン酸メチル10.0gに溶解し、光ラジカル重合開始剤として2, 4, 6-トリメチルベンゾイルジフェニルフォスフィンオキシド (BASF社製、ルシリン TPO) 2.0gおよびイルガキュア651 (チバガイギー社製) 1.0g、重合性化合物 (B) としてアロニックスM8060 (東亜合成化学工業 (株) 製) 4.0g、接着助剤としてγ-グリシドキシプロピルトリメトキシシラン0.05g、界面活性剤としてBM-1000 (BM ケミー社製) 0.03gおよび熱重合禁止剤として1, 1, 3-トリス (2, 5-ジメチル-4-ヒドロキシフェニル) -3-フェニルプロパン0.2gを溶解し、3本ロールミルで混練し均一組成物溶液とした。(A) 成分、(B) 成分および (C) 成分の内容を、表1に示した。

【0040】(2) 特性の評価

①解像性の評価

ニッケル製基板上にスピナーを用いて、組成物を1000rpmにて20秒間塗布した後、90℃で5分間ホットプレート上でプレバークして、膜厚55μmの塗膜を形成した。次に、解像度測定用のパターンマスクを介して、超高圧水銀灯 (ウシオ製USH-250D) を用いて300mJ/cm² の紫外線を露光した。これを、テトラメチルアンモニウムヒドロキシド0.5%水溶液で現像した。その後、流水洗浄し、窒素ブローしてパターン状硬化物を得た。これを光学顕微鏡で観察し、解像

度を測定した。また、現像後の膜厚を測定し、残膜率(%)を求めた。ここで、残膜率とは、現像後の膜厚をプレベーク後の膜厚で除して、100をかけた値である。結果を表2に示す。

【0041】②耐メッキ液性

①で得られたパターン状硬化物を有する基板を100℃で5分間ホットプレート上で加熱し試験体とした。その後、メッキ液に60℃で60分間試験体を浸漬し、流水洗浄し、被処理試験体を得た。なお、メッキ液としてはマイクロファブAu100〔田中貴金属(株)製〕(以下、「メッキ液A」という)およびソルダロンNF〔日本リーロナール(株)〕(以下、「メッキB」という)を用いた。被処理試験体を走査型電子顕微鏡で観察し、パターン状硬化物の状態を観察し、メッキ液耐性を評価した。結果を表2に示す。パターン状硬化物の状態が良好な場合を「○」で示し、パターン状硬化物にクラックが発生した場合を「×」で示した。

【0042】③メッキ性

ニッケル製基板上に①と同じ方法で膜厚55μmの塗膜を形成した。次に、一辺もしくは直径が50~100μmまで10μm刻みの正方形および円を抜きパターンとするマスクを介して超高圧水銀灯(ウシオ製USH-250D)を用いて300mJ/cm²の紫外線を露光した。これを①と同じ方法で現像、水洗し、パターン状硬化物を得、100℃で5分間ホットプレート上で加熱し試験体とした。メッキは、メッキ液Aおよびメッキ液Bを用い、電流値1~10A/100cm²、室温下40分間通電して行ない、メッキ終了後のパターン状硬化物

のメッキ液に対する濡れ性および基板との密着性を評価した。結果を表2に示す。メッキ液に対する濡れ性評価は、50μmの正方形の抜きパターンにおけるメッキが均一に行なわれた場合を「○」で示し、メッキが不均一に行なわれた場合を「×」で示した。基板との密着性評価は、メッキ液がパターン状硬化物と基板との間にしみ込んでいない場合を「○」で示し、メッキ液がパターン状硬化物と基板と間にしみ込んでいる場合を「×」で示す。

【0043】④剥離性

③で得られたメッキを施した試験体から、パターン状硬化物を剥離するために、50℃にて攪拌中の剥離液〔0.5wt%テトラメチルアンモニウムヒドロキシドのジメチルスルフォキシド溶液(1.5wt%含水)〕に該試験体を5分間浸漬してパターン状硬化物を剥離し、基板上に形成された50μm×50μmのメッキ部を走査型電子顕微鏡で観察した。結果を表2に示す。パターン状硬化物の残渣が認められない場合を「○」で示し、残渣が認められた場合を「×」で示す。

【0044】実施例2~7および比較例1~3

表1に示した共重合体(A)、光重合性化合物(B)および光ラジカル重合開始剤を用いた以外は実施例1と同様に、実施例2~7および比較例1~3の組成物を調製した。次いで各組成物を用いて実施例1と同様にし特性の評価を行なった。評価結果を表2に示した。

【0045】

【表1】

| | | 共重合体(A) | 重合性化合物(B) | 光ラジカル重合開始剤(C) アリルTPO / 1661 |
|-----|---|------------|------------|--------------------------------|
| 実施例 | 1 | 共重合体① 100部 | M8060 40部 | 20部/10部 |
| | 2 | | M8060 50部 | |
| | 3 | | M8060 60部 | |
| | 4 | 共重合体② 100部 | M8060 50部 | 15部/15部 |
| | 5 | 共重合体③ 100部 | | 10部/20部 |
| | 6 | 共重合体④ 100部 | | 5部/25部 |
| | 7 | 共重合体⑤ 100部 | | 10部/5部 |
| 比較例 | 1 | 共重合体① 100部 | M8060 50部 | 5部/0部 |
| | 2 | | M8060 170部 | 20部/10部 |
| | 3 | 共重合体⑥ 100部 | M8060 50部 | 20部/10部 |

【0046】

【表2】

| | | 解像度 μm | 残膜率 % | 耐メッキ液耐性 メッキ液A/メッキ液B | メ ッ キ 性 | | 剥離性 |
|-------------|---|----------------------|----------|------------------------|--------------------------------|------------------------|-----|
| | | | | | メッキ液に対する 濡れ性 メッキ液A/メッキ液B | 基板との密着性 メッキ液A/メッキ液B | |
| 実 施 例 | 1 | 20 | 96 | O/O | O/O | O/O | O |
| | 2 | 22 | 94 | O/O | O/O | O/O | O |
| | 3 | 30 | 94 | O/O | O/O | O/O | O |
| | 4 | 27 | 90 | O/O | O/O | O/O | O |
| | 5 | 25 | 96 | O/O | O/O | O/O | O |
| | 6 | 20 | 90 | O/O | O/O | O/O | O |
| | 7 | 22 | 92 | O/O | O/O | O/O | O |
| 比 較 例 | 1 | 27 | 70 | x/x | O/O | x/x | - |
| | 2 | 30 | 80 | x/O | O/O | x/O | x |
| | 3 | 25 | 65 | x/x | x/x | x/x | - |

【0047】

【発明の効果】本発明の感放射線性樹脂組成物はアルカリ現像液に対する現像性と20 μm 以上の厚膜で十分な解像度を有し、しかも、耐メッキ液性に優れ、さらに現

像時の基板との密着性と、メッキ液に対する良好な濡れ性を示し、メッキによる良好なパンプを形成することができ、かつ硬化物の基板からの剥離性に優れている。

フロントページの続き

(51)Int.Cl.⁶

H01L 21/321

識別記号

庁内整理番号

9169-4M

F I

H01L 21/92

技術表示箇所

603Z